



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 589 839 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **93810652.3**

(51) Int. Cl.⁵ : **C07D 307/83, C07D 407/04,
C08K 5/15, C08L 23/16,
C08L 23/12**

(22) Anmeldetag : **14.09.93**

(30) Priorität : **23.09.92 CH 2980/92**

(71) Anmelder : **CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)**

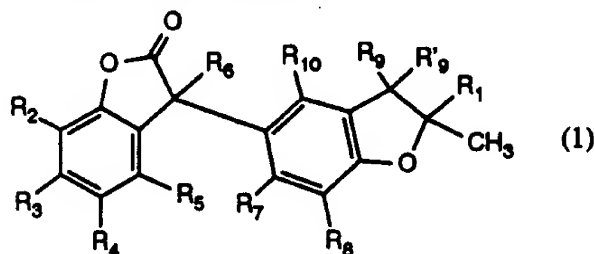
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
30.03.94 Patentblatt 94/13

(72) Erfinder : **Nesvadba, Peter, Dr.
Route du Nord 5
CH-1723 Marty (CH)**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT NL

(54) **3-(Dihydrobenzofuran-5-yl)benzofuran-2-one als Stabilisatoren.**

(57) Es werden neue Verbindungen der Formel (1)



worin die allgemeinen Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind, als Stabilisatoren für organische Materialien gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau beschrieben.

EP 0 589 839 A1

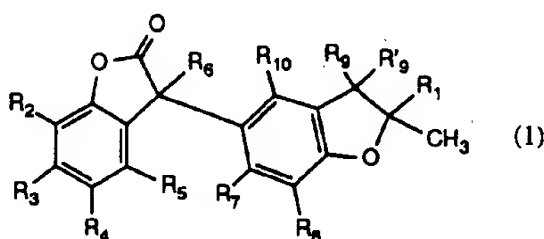
Die vorliegende Erfindung betrifft neue 3-(Dihydrobenzofuran-5-yl)benzofuran-2-one, Zusammensetzungen, enthaltend ein organisches Material, bevorzugt ein Polymer und die neuen Stabilisatoren, sowie die Verwendung derselben zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

Einzelne 3-(Alkoxyphenyl)benzofuran-2-one wurden beispielsweise von M. Auger et al, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 4024; L. Jurd, Aust. J. Chem., 31, 347 (1978) und C.S. Foote et al, J. Amer. Chem. Soc. 95, 586 (1973) und in DE-A-3 006 268 beschrieben.

Die Verwendung von einigen Benzofuran-2-onen als Stabilisatoren für organische Polymere ist beispielsweise aus US-A-4,325,863; US-A-4,338,244 und EP-A-415 887 bekannt.

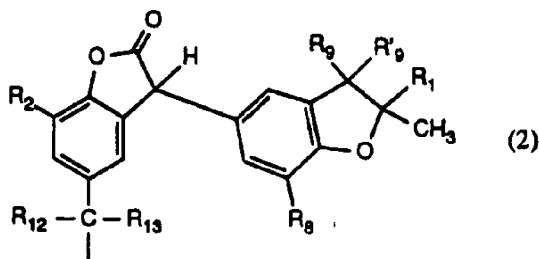
Es wurde nun gefunden, dass eine ausgewählte Gruppe solcher Benzofuran-2-one sich besonders gut als Stabilisatoren für organische Materialien, die gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindlich sind, eignen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Verbindungen der Formel (1)



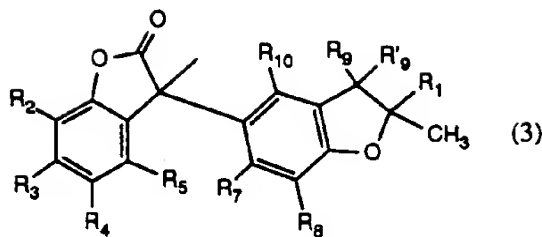
worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C₁-C₂₅-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, Hydroxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₂₅-Alkanoyloxy, C₁-C₂₅-Alkanoylamino, C₃-C₂₅-Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₈ unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkanoyloxy; C₆-C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen, oder ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₃ und R₄ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, R₄ zusätzlich -(CH₂)_n-COR₁₁ darstellt, oder wenn R₃, R₅, R₆, R₇ und R₁₀ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2)



bedeutet,

R₆ Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)



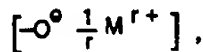
darstellt, wobei R_4 nicht einen Rest der Formel (2) bedeutet,

R_7 und R_9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen,

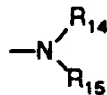
R_9 und R'_9 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeuten, mit der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R_9 und R'_9 Wasserstoff ist,

R_{10} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt,

R_{11} Hydroxy,



C_1 - C_{18} -Alkoxy oder



bedeutet,

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, CF_3 , C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R_{12} und R_{13} zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_5 - C_8 -Cycloalkylenring bilden;

R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen,

R_{16} Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl bedeutet,

M ein r-wertiges Metallkation ist,

n 0, 1 oder 2 und

r 1, 2 oder 3 bedeutet.

Alkyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder Docosyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R_2 und R_4 ist beispielsweise C_1 - C_{18} -Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R_4 ist C_1 - C_4 -Alkyl.

C_7 - C_9 -Phenylalkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl. Benzyl ist bevorzugt.

Durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-butylphenyl, 2-Ethylphenyl oder 2,6-Diethylphenyl.

Unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_8 -Cycloalkyl bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, tert-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl. Bevorzugt ist Cyclohexyl und tert-Butylcyclohexyl.

Alkoxy mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy.

Alkylthio mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Isopentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio, Decylthio, Tetradecylthio, Hexadecylthio oder Octadecylthio.

Alkylamino mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Isobutylamino oder tert-Butylamino.

Di-(C₁-C₄)alkylamino bedeutet auch, dass die beiden Reste unabhängig voneinander verzweigt oder unverzweigt sind wie beispielsweise Dimethylamino, Methyl-ethylamino, Diethylamino, Methyl-n-propylamino, Methylisopropylamino, Methyl-n-butylamino, Methylisobutylamino, Ethylisopropylamino, Ethyl-n-butylamino, Ethylisobutylamino, Ethyl-tert-butylamino, Diethylamino, Diisopropylamino, Isopropyl-n-butylamino, Isopropylisobutylamino, Di-n-butylamino oder Di-isobutylamino.

Alkanoyloxy mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formyloxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Butanoyloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Heptanoyloxy, Octanoyloxy, Nonanoyloxy, Decanoyloxy, Undecanoyloxy, Dodecanoyloxy, Tridecanoyloxy, Tetradecanoyloxy, Pentadecanoyloxy, Hexadecanoyloxy, Heptadecanoyloxy, Octadecanoyloxy, Eicosanoyloxy oder Docosanoyloxy.

Alkanoylamino mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formylamino, Acetylamino, Propionylamino, Butanoylamino, Pentanoylamino, Hexanoylamino, Heptanoylamino, Octanoylamino, Nonanoylamino, Decanoylamino, Undecanoylamino, Dodecanoylamino, Tridecanoylamino, Tetradecanoylamino, Pentadecanoylamino, Hexadecanoylamino, Heptadecanoylamino, Octadecanoylamino, Eicosanoylamino oder Docosanoylamino.

Alkenoyloxy mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenoyloxy, 2-Butenoyloxy, 3-Butenoyloxy, Isobutenoyloxy, n-2,4-Pentadienoyloxy, 3-Methyl-2-butenoyloxy, n-2-Octenoyloxy, n-2-Dodecenoyloxy, iso-Dodecenoyloxy, Oleoyloxy, n-2-Octadecenoyloxy oder n-4-Octadecenoyloxy.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder >N-R₁₆ unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkanoyloxy bedeutet beispielsweise CH₃-O-CH₂COO-, CH₃-S-CH₂COO-, CH₃-NH-CH₂COO-, CH₃-N(CH₃)-CH₂COO-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂COO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂-O-CH₂COO-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃-O-CH₂COO- oder CH₃-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂COO-.

C₅-C₈-Cycloalkylcarbonyloxy bedeutet beispielsweise Cyclopentylcarbonyloxy, Cyclohexylcarbonyloxy, Cycloheptylcarbonyloxy oder Cyclooctylcarbonyloxy. Cyclohexylcarbonyloxy ist bevorzugt.

Durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyloxy, 2,3-Dimethylbenzoyloxy, 2,4-Dimethylbenzoyloxy, 2,5-Dimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethylbenzoyloxy, 3,4-Dimethylbenzoyloxy, 3,5-Dimethylbenzoyloxy, 2-Methyl-6-ethylbenzoyloxy, 4-tert-Butylbenzoyloxy, 2-Ethylbenzoyloxy, 2,4,6-Trimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyloxy oder 3,5-Di-tert-butylbenzoyloxy.

Durch C₁-C₄-Alkyl substituierter C₅-C₈-Cycloalkylidenring, der vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen-Reste enthält, bedeutet beispielsweise Cyclopentyliden, Methylcyclopentyliden, Dimethylcyclopentyliden, Cyclohexyliden, Methylcyclohexyliden, Dimethylcyclohexyliden, Trimethylcyclohexyliden, tert-Butylcyclohexyliden, Cycloheptyliden oder Cyclooctyliden. Bevorzugt ist Cyclohexyliden und tert-Butylcyclohexyliden.

Ein ein-, zwei- oder drei-wertiges Metallkation ist vorzugsweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Aluminium-Kation, beispielsweise Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ oder Al⁺⁺⁺.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C₁-C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₁-C₁₈-Alkanoyloxy, C₁-C₁₈-Alkanoylamino, C₃-C₁₈-Alkenoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, oder ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, oder wenn R₃, R₆, R₆, R₇ und R₁₀ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet,

R₆ und R₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellen, mit der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R₆ und R₇ Wasserstoff ist, und

R₁₂ und R₁₃ entweder Methylgruppen sind, oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl substituierten C₅-C₈-Cycloalkylidenring bilden.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (1), worin mindestens zwei der Reste R₂, R₃, R₄ und R₅

Wasserstoff sind.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin R_3 und R_6 Wasserstoff sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin

R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

R_2 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy darstellen, oder wenn R_3 , R_6 , R_8 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet,

R_3 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen,

R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3) darstellt, wobei R_4 nicht einen Rest der Formel (2) bedeutet,

R_7 , R_8 , R_9 , R'_9 und R_{10} Wasserstoff sind, und

R_{12} und R_{13} entweder Methylgruppen sind, oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen C_5 - C_8 -Cycloalkylenring bilden.

Speziell von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (1), worin

R_1 Wasserstoff oder Methyl ist,

R_2 Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl bedeutet,

R_3 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R'_9 und R_{10} Wasserstoff sind,

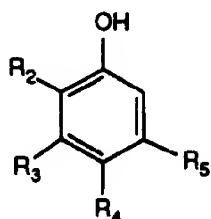
R_4 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt, oder wenn R_6 Wasserstoff ist, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet,

R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3) darstellt, wobei R_4 nicht einen Rest der Formel (2) bedeutet, und

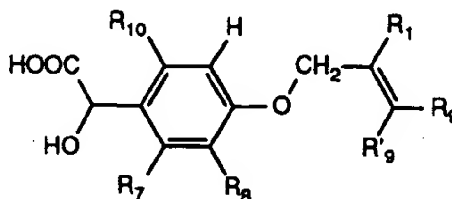
R_{12} und R_{13} entweder Methylgruppen sind, oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cyclohexylenring bilden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden.

Beispielsweise, und dies ist bevorzugt, wird ein Phenol der Formel (4),

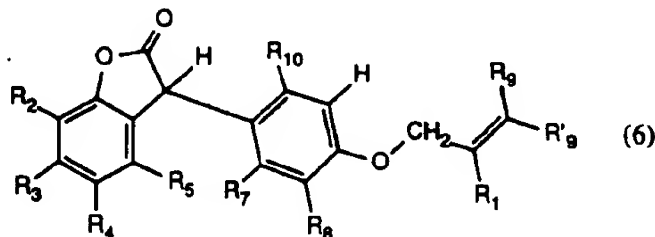


(4)



(5)

worin R_2 , R_3 , R_4 und R_6 die angegebenen Bedeutungen haben, mit einem am Phenylring substituierten Allyloxy-Mandelsäure-Derivat der Formel (5), worin R_1 , R_7 , R_8 , R_9 , R'_9 und R_{10} die angegebenen Bedeutungen haben, bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 130 bis 200°C in der Schmelze oder in einem Lösungsmittel gegebenenfalls unter leichtem Vakuum, zu Verbindungen der Formel (6)



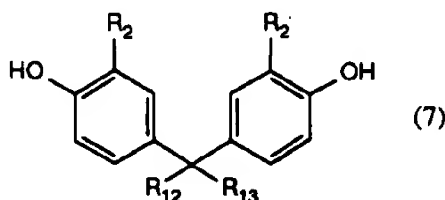
(6)

umgesetzt. Bevorzugt wird die Reaktion in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Essigsäure oder Ameisensäure in einem Temperaturbereich von 50 bis 130°C durchgeführt. Die Reaktion kann durch Zusatz einer Säure wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Methansulfonsäure katalysiert werden. Die Umsetzung kann z.B. in der Weise durchgeführt werden, wie sie in den in der Beschreibungseinleitung angegebenen Literaturstellen beschrieben ist.

Die am Phenylring substituierten Mandelsäuren der Formel (5) sind in der Literatur bekannt oder können beispielsweise gemäss W. Bradley et al, J. Chem. Soc. 1956, 1622; EP-A-146269, EP-B-182507 (Beispiel 1, Seite 4) oder DE-A-2 944 295 in analoger Weise hergestellt werden.

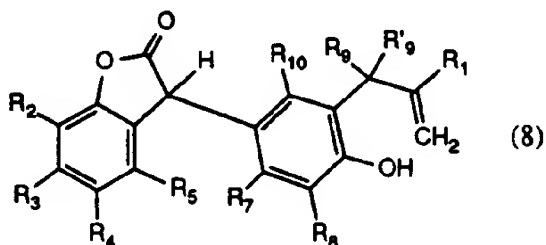
Die Phenole der Formel (4) sind ebenfalls bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden.

Bisphenolverbindungen der Formel (7)

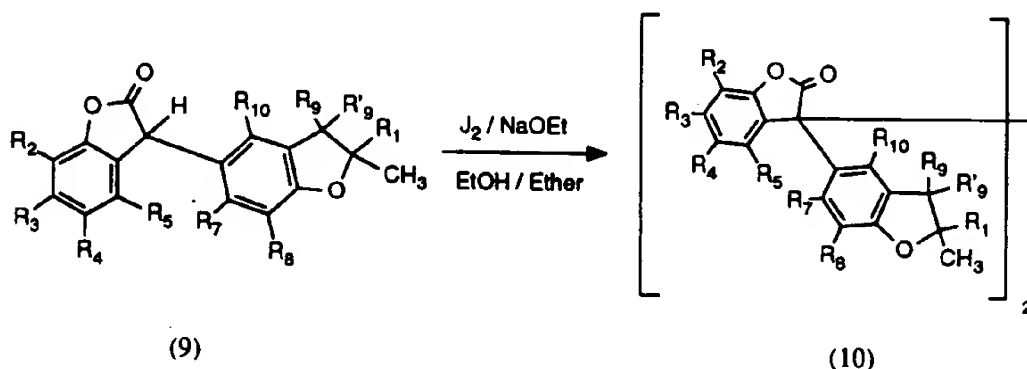


können gemäss Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 6/1c, 1030, hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (6) werden unter Claisen-Umlagerungsbedingungen, bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 200 bis 240°C in der Schmelze oder in einem Lösungsmittel zu den Verbindungen der Formel (8)



umgelagert. Diese Verbindungen können isoliert oder direkt ohne Reinigung in einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Essigsäure, mit einer katalytischen Menge einer starken Säure, wie beispielsweise Methansulfonsäure, bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 50 bis 130°C zu den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) cyclisiert werden.



Die Dimerisierung der Verbindungen der Formel (9) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), worin R_6 eine Gruppe der Formel (3) ist [Verbindungen der Formel (10)] erfolgt durch Oxidation mit beispielsweise Jod unter basischen Bedingungen in einem organischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Als Base eignet sich besonders Natriumethylat, als Lösungsmittel Ethanol und Diethylether.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) eignen sich zum Stabilisieren von organischen Ma-

terialien gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau.

Beispiele für derartige Materialien sind:

- 5 1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (VLDPE).
- 10 Polyolefine, d.h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:
 - a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).
 - 15 b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, Vlb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie bei-
 - 20 spielsweise Metallaalkyle, Metallhydride, Metallaalkylhalogenide, Metallaalkyloxide oder Metallaalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder
 - 25 Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.
2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylen-ty-
 - 30 pen (z.B. LDPE/HDPE).
- 3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-
 - 35 Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere,
 - 40 LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.
- 4. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C_6 - C_9) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.
- 5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).
- 45 6. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat;
 - Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-
 - 50 Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
- 7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie de-

ren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

8. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

9. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.

11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomen oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.

18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxycrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z.B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.

27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.

28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

29. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z.B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate), sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z.B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wässrige Emulsionen.

30. Wässrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z.B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher auch Zusammensetzungen enthaltend ein dem oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau unterworfenen organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formel (1).

Bevorzugte organische Materialien sind Polymere, z.B. synthetische Polymere, insbesondere thermoplastische Polymere. Besonders bevorzugt sind Polyacetale oder Polyolefine, z.B. Polypropylen oder Polyethylen.

Besonders hervorzuheben ist die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen gegen thermischen und oxidativen Abbau, vor allem bei thermischer Belastung, wie sie bei der Verarbeitung von Thermoplasten auftritt. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind daher hervorragend als Verarbeitungstabilisatoren einzusetzen.

Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel (1) dem zu stabilisierenden Material in Mengen von 0,0005 bis 5 %, insbesondere 0,001 bis 2 %, beispielsweise 0,01 bis 2 %, zugesetzt, bezogen auf das Gewicht des zu stabilisierenden organischen Materials.

Zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (1) können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen weitere Costabilisatoren enthalten, wie beispielsweise die folgenden:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-di-methyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.5. Alkyliden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methyl-cyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

1.6. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-di-thioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hy-

droxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.

1.7. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

1.8. Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

1.9. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.10. Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.

1.11. Acyloaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.12. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.13. Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.14. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.15. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-essigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.16. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl)phenyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-

(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benztriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-

phenyl)-benztriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2^-$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benztriazol-2-yl-phenyl.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäureoctadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

2.4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylidithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyloxy)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylamino-propyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

3. Metalldeaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Triäurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isocetyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-di-benz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.
5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat
6. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.
7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.
8. Nukleierungsmittel, wie z.B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.
9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit.
10. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.
- Die Costabilisatoren werden beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials, zugesetzt.
- Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) können insbesondere zusammen mit phenolischen Antioxidantien eingesetzt werden. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten daher vorzugsweise neben Verbindungen der Formel (1) phenolische Antioxidantien, insbesondere solche, wie sie in den obigen Punkten 1.1 bis 1.16 aufgelistet sind.
- Andere bevorzugte Zusammensetzungen enthalten neben den Verbindungen der Formel (1) mindestens ein organisches Phosphit oder Phosphonit.
- Die Einarbeitung der Verbindungen der Formel (1) sowie gegebenenfalls weiterer Additive in das polymere, organische Material erfolgt nach bekannten Methoden, beispielsweise vor oder während der Formgebung oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das polymere, organische Material, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels. Die Verbindungen der Formel (1) können auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien zugesetzt werden.
- Die Verbindungen der Formel (1) können auch vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.
- Die Verbindungen der Formel (1) können in reiner Form oder in Wachsen, Ölen oder Polymeren verkapselt in das zu stabilisierende Material eingearbeitet werden.
- Die Verbindungen der Formel (1) können auch auf das zu stabilisierende Polymer aufgesprüht werden. Sie sind in der Lage, andere Zusätze (z.B. die oben angegebenen herkömmlichen Additive) bzw. deren Schmelzen zu verdünnen, so dass sie auch zusammen mit diesen Zusätzen auf das zu stabilisierende Polymer aufgesprüht werden können. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe durch Aufsprühen während der Desaktivierung der Polymerisationskatalysatoren, wobei z.B. der zur Desaktivierung verwendete Dampf zum Versprühen verwendet werden kann.
- Bei kugelförmig polymerisierten Polyolefinen kann es z.B. vorteilhaft sein, die Verbindungen der Formel (1), gegebenenfalls zusammen mit anderen Additiven, durch Aufsprühen zu applizieren.
- Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der Formel (1) zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.
- Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z.B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitt.
- Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man diesem mindestens eine Verbindung der Formel (1) einverleiht oder auf dieses aufbringt.
- Wie bereits hervorgehoben, werden die erfindungsgemässen Verbindungen besonders vorteilhaft als Sta-

bilisatoren in Polyolefinen eingesetzt, vor allem als Thermostabilisatoren. Ausgezeichnete Stabilisierung wird z.B. dann erhalten, wenn man sie in Kombination mit organischen Phosphiten oder Phosphoniten einsetzt. Dabei weisen die erfindungsgemässen Verbindungen den Vorteil auf, dass sie bereits in ausserordentlich geringen Mengen wirksam sind. Sie werden z.B. in Mengen von 0,0001 bis 0,015, insbesondere 0,0001 bis 0,008 Gew. % bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. Das organische Phosphit oder Phosphonit wird zweckmässig in einer Menge von 0,01 bis 2, insbesondere 0,01 bis 1 Gew. %, ebenfalls bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. Als organische Phosphite bzw. Phosphonite werden vorzugsweise solche eingesetzt, wie sie in DE-A-4 202 276 beschrieben sind. Siehe dort insbesondere die Patentansprüche, die Beispiele sowie die Seiten 5, letzter Absatz bis Seite 8. Besonders zweckmässige Phosphite und Phosphonite sind auch Punkt 4 der obigen Auflistung von Costabilisatoren zu entnehmen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1: Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(2-methyl-dihydrobenzofuran-5-yl)benzofuran-2-on (Verbindung (101), Tabelle 1).

3,80 g (10,0 mMol) 3-(4-Allyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on werden unter Stickstoffatmosphäre während ca. 4 Stunden bei 220°C gehalten. Anschliessend wird abgekühlt, mit 10 ml Essigsäure und 0,3 ml Methansulfonsäure versetzt und noch 7 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Verdünnen mit 100 ml Wasser wird das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem Dichlormethan/Hexan = 1:2 und Kristallisation der reinen Fraktionen aus Ligroin liefert 1,07 g (28 %) 5,7-Di-tert-butyl-3-(2-methyl-dihydrobenzofuran-5-yl)benzofuran-2-on, Smp. 136-152°C als Diastereomeren-Gemisch (Verbindung (101), Tabelle 1).

Das für die Umsetzung benötigte 3-(4-Allyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on lässt sich folgendermassen herstellen:

Ein Gemisch von 309 g (1,50 Mol) 2,4-Di-tert-butyl-phenol und 192 g (1,00 Mol) 4-Allyloxymandelsäure (hergestellt nach EP-B-182507, Beispiel 1, Seite 4) wird unter Stickstoffatmosphäre während 2 Stunden bei 140-150°C gerührt. Anschliessend wird unter leichtem Vakuum (50 mbar) noch während 1,5 Stunden bei 150°C nachgerührt. Das überschüssige 2,4-Di-tert-butyl-phenol wird am Hochvakuum abdestilliert. Kristallisation des Rückstandes aus Xylol und Ethanol liefert 230,1 g (61 %) 3-(4-Allyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, Smp. 112-114°C.

Herstellung von 4-Allyloxy-mandelsäuren:

20,8 g (0,10 Mol) 4-Hydroxymandelsäure-Natriumsalz-Monohydrat und 6,6 g (0,10 Mol) Kaliumhydroxid werden mit 1,0 g (6,7 mMol) Natriumiodid in 75 ml Methanol gelöst. Danach wird 0,12 Mol Allylbromid (im Falle des Methallyls wird Methallylchlorid verwendet) zugegeben und unter Stickstoffatmosphäre während 16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Produkt wird mit Butylacetat dreimal extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Kristallisation des Rückstandes aus Toluol/Benzin liefert die 4-Allyloxy-mandelsäuren, wie z.B. 4-Allyloxy-mandelsäure, amorphes Pulver (70 %) und 4-Methallyloxy-mandelsäure, Smp. 121-126° (85 %).

Herstellung substituierter 4-Hydroxy-mandelsäuren:

0,30 Mol Ausgangsphenol (beispielsweise o-Kresol, 2-tert-Butyl-phenol oder 2-Isopropyl-3-methyl-phenol) wird in 150 ml 2N Natriumhydroxid-Lösung unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Nach Abkühlen auf +5°C werden 4,8 g (0,12 Mol) Natriumhydroxid und 13,3 ml (0,12 Mol) 50 %wässrige Glyoxylsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch während 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach jeweils 4 Stunden werden zweimal weitere 0,12 Mol Natriumhydroxid und Glyoxylsäure zugegeben (total 0,36 Mol). Das Reaktionsgemisch wird anschliessend noch 12 Stunden gerührt, dann mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert und mit zweimal 75 ml Petrolether gewaschen. Die wässrige Phase wird nun mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Ether mehrmals extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Es werden so die folgenden Präparate erhalten: 4-Hydroxy-3-methyl-mandelsäure, Smp. 115-120°C, Ausbeute 55 %; 4-Hydroxy-3-tert-butylmandelsäure, Smp. 156-158°C, Ausbeute 26 %; und 3-Isopropyl-4-hydroxy-2-methylmandelsäure, Smp. 114-119°C, Ausbeute 20 %.

Beispiel 2: Herstellung von 3-(2,2-Dimethyl-dihydrobenzofuran-5-yl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on (Verbindung (102), Tabelle 1).

Ein Gemisch von 20,6 g (0,10 Mol) 2,4-Di-tert-butyl-phenol und 22,6 g (0,10 Mol) 4-Methallyloxy-mandelsäure (Herstellung siehe Beispiel 1) wird unter vermindertem Druck (50 mbar) während 8 Stunden bei 155°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend unter Stickstoffatmosphäre auf 220°C erwärmt und während ca. 100 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf etwa 120°C werden 100 ml Essigsäure und 2 ml Methansulfonsäure zugegeben und die Lösung noch während 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, mit 10 ml Ethanol versetzt und das Produkt filtriert. Umkristallisation aus Ethanol(100 ml)/Essigsäure (8 ml) liefert 8,0 g (20 %) 3-(2,2-Dimethyl-dihydrobenzofuran-5-yl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, Smp. 164-166°C (Verbindung (102), Tabelle 1).

In Analogie zu Beispiel 2 werden aus den entsprechenden Phenolen und 4-Methallyloxy-mandelsäure die Verbindungen (103) und (104) hergestellt. Bei der Herstellung von Verbindung (104) werden zwei Äquivalente 4-Methallyloxy-mandelsäure bezüglich eingesetztem Bishenol verwendet.

Beispiel 3: Herstellung von 3,3'-Bis-[3-(2,2-dimethyl-dihydrobenzofuran-5-yl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on] (Verbindung (105), Tabelle 1).

Zu einer Natriummethylat-Lösung, hergestellt durch Zugabe von 0,69 g (30,0 mMol) Natrium in 120 ml absoluten Methanol, wird unter Stickstoffatmosphäre 11,77 g (30 mMol) 3-(2,2-Dimethyl-dihydrobenzofuran-5-yl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on (Verbindung (102), Beispiel 2) gegeben. Anschliessend wird bei Raumtemperatur während ca. 10 Minuten eine Lösung von 3,8 g (15,0 mMol) Jod in 60 ml Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 Minuten nachgerührt, danach mit 500 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden abgetrennt, mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Zweimalige Kristallisation des Rückstandes aus Methanol liefert 3,1 g (26 %) des 3,3'-Bis-[3-(2,2-dimethyl-dihydrobenzofuran-5-yl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on] Smp. 202-210°C (Verbindung (105), Tabelle 1).

Tabelle 1:

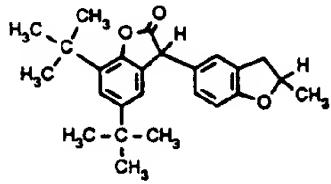
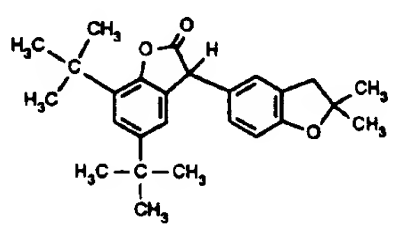
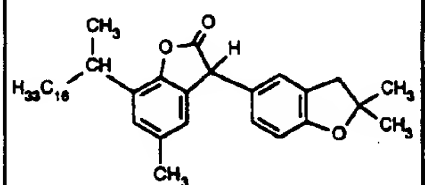
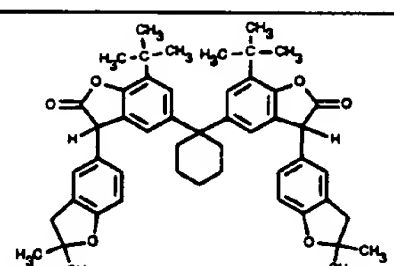
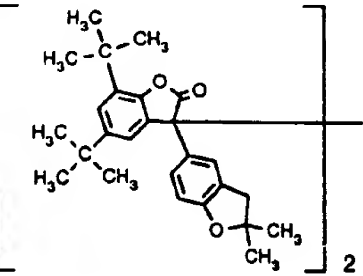
Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
101		136-152	79,33 7,99 79,34 7,99 Diastereomeren- Gemisch	28
102		164-166	79,56 8,22 79,33 8,35	20
103		69-86	81,27 9,95 81,27 9,93 Diastereomeren- Gemisch	50
104		Harz	Charakterisiert durch MS: für $C_{50}H_{56}O_8$ berechnet: $M^* = 752,99$ gefunden: $M^* = 753,0$ Diastereomeren- Gemisch	75

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
105		202-210	79,97 7,74 79,53 7,96	26

Beispiel 4: Stabilisierung von Polypropylen bei Mehrfachextrusion.

1,3 kg Polypropylenpulver (Profax 6501), das mit 0,025 % Irganox® 1076 (3-[3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionsäure-n-octadecylester) vorstabilisiert wurde (mit einem bei 230°C und mit 2,16 kg gemessenen Schmelzindex von 3,2), wird gemischt mit 0,05 % Irganox® 1010 (Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-pro- pionat], 0,05 % Calciumstearat, 0,03 % DHT 4A® (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., [Mg_{4,5}Al₂(OH)₁₃CO₃·3,5 H₂O]) und 0,015 % Verbindung aus Tabelle 1. Diese Mischung wird in einem Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von 20 mm und einer Länge von 400 mm mit 100 Umdrehungen pro Minute extrudiert, wobei die 3 Heizzonen auf die folgenden Temperaturen eingestellt werden: 260, 270, 280°C. Das Extrudat wird zur Kühlung durch ein Wasserbad gezogen und anschliessend granuliert. Dieses Granulat wird wiederholt extrudiert. Nach 3 Extrusionen wird der Schmelzindex gemessen (bei 230°C mit 2,16 kg). Grosse Zunahme des Schmelzindex bedeutet starken Kettenabbau, also schlechte Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Verbindung aus Tabelle 1	Schmelzindex nach 3 Extrusionen
-	20,0
101	5,3
102	5,9
103	5,6

Beispiel 5: Stabilisierung von Polyethylen während der Verarbeitung.

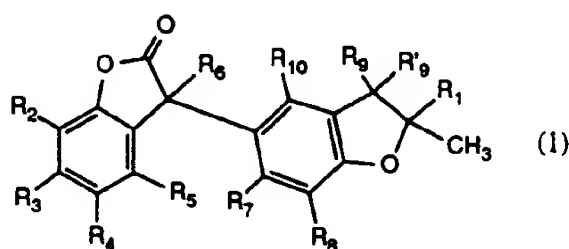
100 Teile Polyethylenpulver (Lupolen® 5260 Z) werden mit 0,05 Teilen Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 0,05 Teilen Tris-(2,4-di-tert-butyl-phenyl)-phosphit und 0,05 Teilen Verbindung aus Tabelle 1 gemischt und in einem Brabender Plastographen bei 220°C und 50 Umdrehungen pro Minute geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Im Verlauf der Knetzeit beginnt das Polymere nach längerer Konstanz zu vernetzen, was anhand der raschen Zunahme des Drehmoments festgestellt werden kann. In der Tabelle 3 ist die Zeit bis zur merklichen Zunahme des Drehmoments als Mass der Stabilisatorwirkung angegeben. Je länger diese Zeit ist, desto besser ist die Stabilisatorwirkung.

Tabelle 3:

Verbindung aus Tabelle 1	Zeit bis zum Anstieg von Drehmoment (Min)
-	9,0
101	34,5
102	28,5
103	32,5

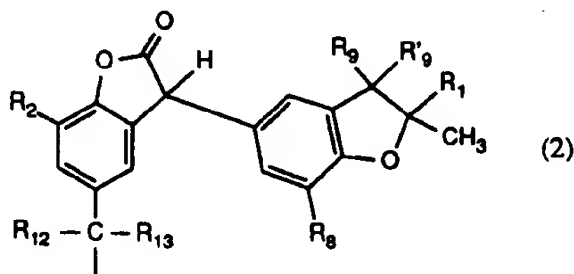
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (1)



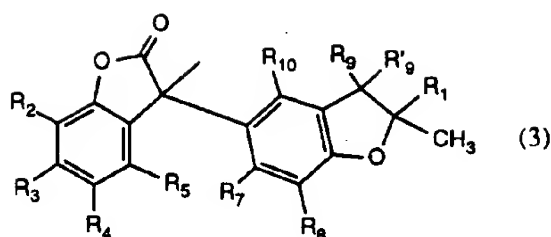
worin

R_1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet, R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_6 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, Hydroxy, C_1 - C_4 -Aminyl, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)amino, C_1 - C_{25} -Alkanoyloxy, C_1 - C_{25} -Alkanoylamino, C_3 - C_{25} -Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder $>N$ - R_{18} unterbrochenes C_3 - C_{25} -Alkanoyloxy; C_6 - C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C_1 - C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen, oder ferner die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_3 und R_4 oder die Reste R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, R_4 zusätzlich $-(CH_2)_n-COR_{11}$ darstellt, oder wenn R_3 , R_6 , R_8 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2)

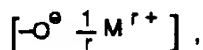


bedeutet,

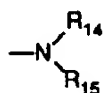
R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)



darstellt, wobei R_4 nicht einen Rest der Formel (2) bedeutet,
 R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen,
 R_9 und R'_9 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeuten, mit der Bedingung, dass mindestens einer der
 Reste R_9 und R'_9 Wasserstoff ist,
 R_{10} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt,
 R_{11} Hydroxy,



C_1 - C_{18} -Alkoxy oder



bedeutet,

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, CF_3 , C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R_{12} und
 R_{13} zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C_1 -
 C_4 -Alkyl substituierten C_5 - C_8 -Cycloalkylidenring bilden;

R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen,

R_{16} Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl bedeutet,

M ein r-wertiges Metallkation ist,

n 0, 1 oder 2 und

r 1, 2 oder 3 bedeutet.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin

R_1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeutet,

R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_1 - C_{18} -Alkanoyloxy, C_1 - C_{18} -Alkanoylamino, C_3 - C_{18} -Alkenoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, oder ferner die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, oder wenn R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet,

R_9 und R'_9 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen, mit der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R_9 und R'_9 Wasserstoff ist, und

R_{12} und R_{13} entweder Methylgruppen sind, oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_5 - C_8 -Cycloalkylidenring bilden.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin mindestens zwei der Reste R_2 , R_3 , R_4 und R_5 Wasserstoff sind.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin R_3 und R_5 Wasserstoff sind.

5. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R₂ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₆-C₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy darstellen, oder wenn R₃, R₆, R₈, R₇ und R₁₀ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet,

R₃ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellen,

R₆ Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3) darstellt, wobei R₄ nicht einen Rest der Formel (2) bedeutet, R₇, R₈, R₉, R'₉ und R₁₀ Wasserstoff sind, und

R₁₂ und R₁₃ entweder Methylgruppen sind, oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen C₆-C₈-Cycloalkyidenring bilden.

6. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin

R₁ Wasserstoff oder Methyl ist,

R₂ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl bedeutet,

R₃, R₆, R₇, R₈, R₉, R'₉ und R₁₀ Wasserstoff sind,

R₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt, oder wenn R₆ Wasserstoff ist, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2) bedeutet,

R₆ Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3) darstellt, wobei R₄ nicht einen Rest der Formel (2) bedeutet, und

R₁₂ und R₁₃ entweder Methylgruppen sind, oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cyclohexyidenring bilden.

7. Zusammensetzung enthaltend

a) ein dem oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau unterworfenen organisches Material und

b) mindestens eine Verbindung der Formel (1) gemäss Anspruch 1.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, worin die Komponente a) ein synthetisches Polymer ist.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, worin die Komponente b) in einer Menge von 0,0005 bis 5 % bezogen auf das Gewicht der Komponente a) vorliegt.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, enthaltend zusätzlich ein organisches Phosphit oder Phosphonit.

11. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel (1) als Stabilisatoren für organische Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

12. Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, dadurch gekennzeichnet, dass man diesem mindestens eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel (1) einverleibt oder auf dieses aufbringt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0652

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	WO-A-8 001 566 (SANDOZ A.G.) * Beispiel 51 *	1	C07D307/83 C07D407/04 C08K5/15 C08L23/6 C08L23/12
D	& US-A-4 325 863		
D	& US-A-4 338 244		

A, D	EP-A-0 415 887 (CIBA-GEIGY A.G.) * Ansprüche *	1	

A	CH-A-647 773 (SANDOZ A.G.) * Beispiel 2 *	1	

A, P	GB-A-2 257 141 (CIBA-GEIGY A.G.) * Zusammenfassung *	1	

A	US-A-3 862 133 (R.W. LAYER) * Anspruch *	1	

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 316 (C-524)26. August 1988 & JP-A-63 088 173 (KURARAY CO. LTD.) * Zusammenfassung *	1	

A, D	DE-A-4 202 276 (CIBA-GEIGY A.G.) * Zusammenfassung *	10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C07D C08K C08L

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 08 DEZEMBER 1993	Prüfer FRELON D.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenoffenbarung T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1500 (01/92) (page 1)